

**LIQUID CRYSTAL POLYESTER RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP63146959**Publication date:** 1988-06-18**Inventor:** WADA MITSUO; SHIKAE TOSHIO; ISHIKAWA TAKAYUKI**Applicant:** POLYPLASTICS CO**Classification:****- international:** C08L67/00; C08K3/00; C08K3/04; C08K3/40; C08K7/00; C08L67/00; C08K3/00; C08K7/00; (IPC1-7): C08K7/00; C08L67/00**- European:** C08K3/00P5; C08K7/00**Application number:** JP19860294426 19861210**Priority number(s):** JP19860294426 19861210**Also published as:**

EP0271326 (A2)

US4889886 (A1)

EP0271326 (A3)

EP0271326 (B1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP63146959**

**PURPOSE:** To obtain a thermoplastic resin composition having low mold shrinkage and thermal deformation, excellent surface characteristics and high strength and useful as a molding material for parts of compact disc pickup, etc., by using a melt-moldable polyester capable of forming an anisotropic molten phase and flaky powder as constituent elements. **CONSTITUTION:** The objective composition can be produced by compounding (A) 99.5-30wt% melt-moldable polyester capable of forming an anisotropic molten phase, preferably an aromatic polyester or aromatic polyester amide with (B) 0.5-70wt% flaky powder having an aspect ratio of  $\geq 5$ , preferably 10-200 (e.g. mica, glass, sericite, etc.), preferably (C) 0-60wt% fibrous material having an aspect ratio of preferably 5-70 (e.g. glass fiber, carbon fiber, etc.) and, if necessary, (D) granular powder (e.g. alumina, silica, brominated diphenyl ether, etc.). The sum of the components B and C is  $\leq 70$ wt% of the whole composition. The components B-D are preferably treated with a surface- treating agent or a collecting agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-146959

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 L 67/00  
C 08 K 7/00

識別記号

KKF  
CAM

庁内整理番号

6904-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 液晶性ポリエステル樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-294426

⑰ 出 願 昭61(1986)12月10日

⑱ 発 明 者 和 田 光 雄 静岡県富士市平垣109-9

⑲ 発 明 者 鹿 江 敏 夫 静岡県富士市宮下324

⑳ 発 明 者 石 川 貴 之 静岡県清水市興津井上町727

㉑ 出 願 人 ポリプラスチックス株 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地  
式会社

㉒ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

液晶性ポリエステル樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1 異方性溶融相を形成しうる溶融加工性ポリエステル99.5~30重量%と板状粉体0.5~70重量%とを構成要素とすることを特徴とする液晶性ポリエステル樹脂組成物。

2 板状粉体がマイカ、ガラス、セリサイト、タルク、カオリナイト、パイロフィライト、グラファイト及び金属からなる群より選ばれる1種又は2種以上の板状粉体である特許請求の範囲第1項記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

3 板状粉体と共に繊維状物質が配合されている特許請求の範囲第1項記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

4 繊維状物質の配合量が組成物全体の0~60重量%である特許請求の範囲第3項記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

5 板状粉体と繊維状物質の合計量が組成物全重量の70重量%を越えない範囲である特許請求の範囲第3~4項の何れか1項に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

6 繊維状物質がガラス繊維、炭素繊維、グラファイト化繊維、ウィスカー、金属繊維、無機系繊維、合成繊維及び鉱石系繊維からなる群より選ばれる1種又は2種以上の繊維である特許請求の範囲第3~5項の何れか1項に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

7 更に粉粒体を含有する特許請求の範囲第1~6項の何れか1項に記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

8 粉粒体がアルミナ、シリカ、硫酸バリウム、ガラス、フッ素樹脂等の有機高分子及び臭素化ジフェニルエーテル等の有機低分子からなる群より選ばれる1種又は2種以上の粉粒体である特許請求の範囲第7項記載の液晶性ポリエステル樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はコンパクトディスク・ピックアップ部品、光ファイバー・フェルールなど電子機械部品の如く複雑な形状で高度な精度が要求されるプラスチック成形品用の成形材料として有用な、成形収縮、加熱変形量が小さく、表面特性に優れ、しかも強度の高い低変形性の熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 〔従来の技術及び問題点〕

所謂エンジニアリングプラスチックと呼ばれる一群のプラスチックは高い強度を有し、金属部品に置き替わりつつあるが、エンジニアリングプラスチックと呼ばれるプラスチックは分子構造的には結晶性の高分子が多く、所謂成形収縮が大きいのが欠点である。実用上は成形条件、特に金型設計に苦心をしてその欠点を多少なりともカバーしようとしているのが現状である。

一般的に高分子物質が強度の高い材料である為には分子配列の整然とした結晶性高分子が望

ましいが、このような高分子は熔融状態から固体への変化が無定形から結晶への変化であるため、非晶性の高分子に比して必然的に体積変化が大であるという本質的な問題を解消できないのが現状である。これの改良には変形と物性の釣合いが特に重要である点が問題解決を難しくしている。

かかる観点から現在用いられている素材を見ると、無充填樹脂は比較的成形収縮が大きく剛性が小さい。一方粒子状物を含む組成物は成形収縮は小さいが強度も小さく、また繊維状物を含む組成物は強度、剛性は高いが、成形収縮率は大きい傾向にある。従って成形収縮を悪化させずに剛性、強度などの向上を図ることは極めて困難なことであり、特に結晶性樹脂においては十分な組成物がないのが現状である。

しかしながら近年、熔融時に異方性を示すサーモトロピック液晶ポリエステルが開発されるに及んで様相は一変したと言える。この液晶性ポリエステルは結晶構造を保持しながら熔融す

3

るために成形品は結晶構造に基づく高強度と、固化時に結晶構造が大きく変化しないことに因る熔融時と固化時との体積変化即ち成形収縮が小さい利点がある。しかしこれにも欠点があり、成形収縮率の絶対値は小さいが、成形時の樹脂の流動方向の成形収縮率と直角方向の成形収縮率の差、即ち成形収縮率の異方性が大きく、精密成形品を得るのが難しいことである。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、新規に開発された異方性熔融相を形成しうる熔融加工性ポリエステル（以下「液晶性ポリエステル」と略す）の成形収縮現象について種々検討した結果、液晶性ポリエステルは他の樹脂に比して成形収縮は小さいが、その高強度、高剛性を生かす精密成形品の場合には、成形収縮率の異方性が大きく無視し得ないことを見出した。そこで本発明者等は別物質の配合の面からその解決を検討し、板状粉体が液晶性ポリエステルの分子配向するのを抑える効果を有し、その他の物性面からも最も釣合い

4

のとれた充填剤あることを見出し、中でも繊維状物質を板状粉体と併用すれば強度と変形の両面で物性のバランスの良い成形品が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、液晶性ポリエステル99.5～30重量%と板状粉体0.5～70重量%とを構成要素とすることを特徴とする液晶性ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

本発明で使用する液晶性ポリエステルは、熔融加工性ポリエステルで、熔融状態でポリマー分子鎖が規則的な平行配列をとる性質を有している。分子がこのような配列した状態をしばしば液晶状態または液晶性物質のネマチック相という。このようなポリマー分子は、一般に細長く、偏平で、分子の長軸に沿ってかなり剛性が高く、普通は同軸または平行のいずれかの関係にある複数の連鎖伸長結合を有しているようなポリマーからなる。

異方性熔融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することができ

5

—502—

6

る。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Leitz 偏光顕微鏡を使用し、Leitz ホットステージにのせた溶融試料を窒素雰囲気下で40倍の倍率で観察することにより実施できる。上記ポリマーは光学的に異方性である。すなわち、直交偏光子の間で検査したときに光を透過させる。試料が光学的に異方性であると、たとえ静止状態であっても偏光は透過する。

上記の如き異方性溶融相を形成するポリマーの構成成分としては

- ① 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ② 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオールの1つまたはそれ以上からなるもの
- ③ 芳香族ヒドロキシカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ④ 芳香族チオールカルボン酸の1つまたはそれ以上からなるもの
- ⑤ 芳香族ジチオール、芳香族チオールフェニールの1つまたはそれ以上からなるもの

7

ー1,4-フェニレンエチリジン)；ポリ(ニトリロー2-メチル-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン)；およびポリ(ニトリロー2-クロロ-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン)が挙げられる。

更に上記の成分の組み合わせの範疇には含まれないが、異方性溶融相を形成するポリマーとしてポリエステルカーボネートが含まれる。これは本質的に4-オキシベンゾイル単位、ジオキシフェニル単位、ジオキシカルボニル単位及びテレフタロイル単位からなるものがある。

本発明で用いるのに好適な異方性溶融相を形成するポリマーである上記Ⅰ)、Ⅱ)、Ⅲ)のポリエステル及びⅥ)のポリエステルアミドは、縮合により所要の反復単位を形成する官能基を有している有機モノマー化合物同士を反応させることのできる多様なエステル形成法により生成させることができる。たとえば、これらの有機モノマー化合物の官能基はカルボン酸基、ヒ

⑥ 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンの1つまたはそれ以上からなるもの等から選ばれ、異方性溶融相を形成するポリマーは

- Ⅰ) ①と②からなるポリエステル
- Ⅱ) ③だけからなるポリエステル
- Ⅲ) ①と②と③からなるポリエステル
- Ⅳ) ④だけからなるポリチオールエステル
- Ⅴ) ①と⑤からなるポリチオールエステル
- Ⅵ) ①と④と⑤からなるポリチオールエステル
- Ⅶ) ①と③と⑥からなるポリエステルアミド
- Ⅷ) ①と②と③と⑥からなるポリエステルアミド

等の組み合わせから構成される異方性溶融相を形成するポリエステルである。

更に上記の成分の組み合わせの範疇には含まれないが、異方性溶融相を形成するポリマーには芳香族ポリアゾメチンが含まれ、かかるポリマーの具体例としては、ポリ(ニトリロー2-メチル-1,4-フェニレンニトリロエチリジン

8

ドロキシシル基、エステル基、アシルオキシ基、酸ハロゲン化物、アミン基などにより。上記有機モノマー化合物は、溶融アシドリシス法により熱交換流体を存在させずに反応させることができる。この方法ではモノマーをまず一緒に加熱して反応物質の溶融溶液を形成する。反応を続けていくと固体のポリマー粒子が液中に懸濁するようになる。縮合の最終段階で副生した揮発物(例、酢酸または水)の除去を容易にするために真空を適用してもよい。

また、スラリー重合法も本発明に用いるのに好適な液晶性ポリエステルの形成に採用できる。この方法では、固体生成物は熱交換媒質中に懸濁した状態で得られる。

上記の溶融アシドリシス法およびスラリー重合法のいずれを採用するにしても、液晶性ポリエステルの誘導する有機モノマー反応物質は、かかるモノマーのヒドロキシシル基をエステル化した変性形態で(すなわち、低級アシルエステルとして)反応に供することができる。更に低

級アシル基は炭素数約2~4のものが好ましい。好ましくは、かかる有機モノマー反応物質の酢酸エステルを反応に供する。

更に溶融アシドリシス法又はスラリー法のいずれにも任意に使用しうる触媒の代表例としては、ジアルキルスズオキシド(例、ジブチルスズオキシド)、ジアリールスズオキシド、二酸化チタン、三酸化アンチモン、アルコキシチタンシリケート、チタンアルコキシド、カルボン酸のアルカリおよびアルカリ土類金属塩(例、酢酸亜鉛)、ルイス酸(例、 $BF_3$ )、ハロゲン化水素(例、 $HCl$ )などの気体状酸触媒などが挙げられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基づいて約0.001~1重量%、特に約0.01~0.2重量%が好ましい。

本発明に使用するのに適した液晶性ポリマーは、一般溶剤には実質的に不溶である傾向を示し、したがって溶液加工には不向きである。しかし、既に述べたように、これらのポリマーは普通の溶融加工法により容易に加工することが

できる。特に好ましい液晶性ポリマーはペンタフルオロフェノールにはいくらか可溶である。

本発明で用いるのに好適な液晶性ポリエステルは一般に重量平均分子量が約2,000~200,000、好ましくは約10,000~50,000、特に好ましくは約20,000~25,000である。一方、好適な完全芳香族ポリエステルアミドは一般に分子量が約5,000~50,000、好ましくは約10,000~30,000、例えば15,000~17,000である。かかる分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーならびにその他のポリマーの溶液形成を伴わない標準的測定法、たとえば圧縮成形フィルムについて赤外分光法により末端基を定量することにより実施できる。また、ペンタフルオロフェノール溶液にして光散乱法を用いて分子量を測定することもできる。

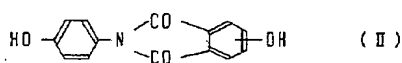
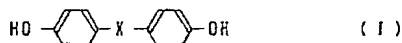
上記の液晶性ポリエステルおよびポリエステルアミドはまた、60℃でペンタフルオロフェノールに0.1重量%濃度で溶解したときに、少なくとも約2.0 dl/g、たとえば約2.0~10.0 dl/g

1 1

の対数粘度(I.V.)を一般に示す。

本発明で用いられる異方性溶融相を示すポリマーは、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドが好ましく、芳香族ポリエステル及び芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルも好ましい例である。

それらを構成する化合物の好ましい例は、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン及び6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等のナフタレン化合物、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のビフェニル化合物、下記一般式(I)、(II)又は(III)で表わされる化合物：



1 3

1 2



(但し、X:アルキレン( $C_1 \sim C_4$ )、アルキリデン、-O-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-CO-より選ばれる基

Y:-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (n=1~4)、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O- (n=1~4)より選ばれる基)

p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、ハイドロキノン、p-アミノフェノール及びp-フェニレンジアミン等のパラ位置換のベンゼン化合物及びそれらの核置換ベンゼン化合物(置換基は塩素、臭素、メチル、フェニル、1-フェニルエチルより選ばれる)、イソフタル酸、レゾルシン等のメタ位置換のベンゼン化合物である。

又、本発明に使用される液晶性ポリエステルは、上述の構成成分の他に同一分子鎖中に部分的に異方性溶融相を示さないポリアルキレンテレフタレートであってもよい。この場合のアルキル基の炭素数は2乃至4である。

1 4

上述の構成成分の内、ナフタレン化合物、ビフェニル化合物、パラ位置換ベンゼン化合物より選ばれる1種若しくは2種以上の化合物を必須の構成成分として含むものが更に好ましい例である。又、*p*-位置換ベンゼン化合物の内、*p*-ヒドロキシ安息香酸、メチルヒドロキノン及び1-フェニルエチルヒドロキノンは特に好ましい例である。

本発明で用いられるのに特に好ましい異方性熔融相を形成するポリエステルは、*β*-ヒドロキシ-2-ナフトイル、2,6-ジヒドロキシナフタレン及び2,6-ジカルボキシナフタレン等のナフタレン部分含有反復単位を約10モル%以上の量で含有するものである。好ましいポリエステルアミドは上述ナフタレン部分と4-アミノフェノール又は1,4-フェニレンジアミンよりなる部分との反復単位を含有するものである。

尚、上記Ⅰ)～Ⅳ)の構成成分となる化合物の具体例及び本発明で用いられるのに好ましい異方性熔融相を形成するポリエステルの具体例

については特開昭61-69866号公報に記載されている。

本発明に於いて板状粉体とは厚みに対して相当大きな平面的広がりを持つものを意味し、多少凹凸、彎曲はあっても巨視的には板状と見なしうるものを含む。典型的なほぼ平板状の粉体の場合について数値的に表現すれば、組成物中においてアスペクト比(平均長径/平均厚みの比)が少なくとも5以上であるものを指し、好ましくはアスペクト比が10~200、特に好ましくは15~100のものである。ここで組成物中の板状粉体の平均長径は使用する物質によって異なるが、一般に板面平均長径が0.1 $\mu$ m~3mm、好ましくは1 $\mu$ m~1mmである。例えば、マイカの場合には平均長径0.1 $\mu$ m~500 $\mu$ m、ガラスフレークの場合には平均長径10 $\mu$ m~2mmのものが適当である。平均径又はアスペクト比が小さいものは、板状粉体としての効果が小さく、また過大な物は成形性を悪化させるので好ましくない。

15

本発明に用いられる板状粉体の具体的材質としてはマイカ、ガラス、セリサイト、タルク、カオリナイト、パイロフィライト、グラファイト及び金属等の主として無機物が挙げられる。

本発明の組成物は上記板状粉体と共に繊維状物質が共存していることが物性上のバランスからより好ましい。

本発明において用いられる繊維状物質としては、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト化繊維、ウイスキー、金属繊維、無機系繊維、合成繊維、鉱石系繊維及び天然繊維等の各種有機繊維が使用可能である。

これら繊維状物質としては以下のものが例示される。

ガラス繊維としては、通常のガラス繊維の他にニッケル、銅等金属コートしたガラスファイバー、シランファイバー、アルミノケイ酸塩ガラスファイバー、中空ガラスファイバー、ノンホローファイバー等が使用可能であり、炭素繊維としては、ポリアクリロニトリルを原料とす

16

るPAN系、ビッチを原料とするビッチ系繊維が用いられる。

ウイスキーとしては、窒化けい素ウイスキー、酸窒化けい素ウイスキー、塩基性硫酸マグネシウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー、炭化けい素ウイスキー、ボロンウイスキー等が用いられ、金属繊維としては、軟鋼、ステンレス、銅及びその合金、黄銅、アルミ及びその合金、鉛等の繊維が用いられる。

無機系繊維としては、ロックウール、ジルコニア、アルミナシリカ、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、炭化けい素、アルミナ、シリカ、高炉スラグ等の各種ファイバーが含まれ、合成繊維としては、完全芳香族ポリアミドであるアラミド繊維、フェノール樹脂繊維であるカインール等が用いられる。

鉱石系繊維としては、アスベスト、ウォラストナイト等が使用され、天然繊維としてはセルロースファイバー、麻糸等が用いられる。

繊維は長さ/直径比が適度に小さいものが好

17

—505—

18

ましく、例えば直径10 $\mu\text{m}$ 程度場合、30 $\mu\text{m}$ ～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～700 $\mu\text{m}$ の平均繊維長の物、即ちアスペクト比(平均繊維長/平均直径の比)が5～70のものが好ましい。繊維状物質の添加量は組成物全体に対して0～60重量%であるのが良いが、板状粉体と繊維状物質との合計量が組成物全重量の70重量%を超えるものは成形性、強度の面から好ましくない。

本発明の組成物は、成形性が著しく悪くならない範囲で更に粉粒体を加えることもできる。ここで粉粒体とは、特定の方向に広がりを持たない粉体の意味で、具体的にはカオリン、クレー、パーミキュライト、けい酸カルシウム、けい酸アルミニウム、長石粉、酸性白土、ロウ石クレー、セリサイト、シリマナイト、ベントナイト、ガラス粉、ガラスビーズ、スレート粉、シラン等のけい酸塩、炭酸カルシウム、胡粉、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、バライト粉、ブランフィックス、沈降性硫酸カルシウム、焼石膏、硫酸バリウム

等の硫酸塩、水和アルミナ等の水酸化物、アルミナ、酸化アンチモン、マグネシア、酸化チタン、亜鉛華、シリカ、珪砂、石英、シリカ、ホワイトカーボン、珪藻土等の酸化物、二硫化モリブデン等の硫化物、金属粉粒体、フッ素樹脂等の有機高分子、臭素化ジフェニルエーテル等の有機低分子量物或いはガラス繊維微細粉砕物等、球状或いは長さ直径比の小さい短繊維、径、厚みの小さい板状粉体も粉粒体に含まれる。

本発明組成物は通常のプラスチック成形機で成形するため、その際破砕される可能性があるので、かかる可能性を考慮し破砕後も大部分が板状或いは繊維状を保つような材質のものを使用するか、或いは平均径の大きなものを使用し破砕後も板状粉体又は繊維の形状を保つものを使用する必要がある。

ここで本発明の効果を簡単なモデル実験により示す。

後述する液晶性ポリエステルレジンAを使用し、板状粉体等の各種添加剤を添加して成形収

19

縮性を測定した結果の一例を第1表に掲げた。

成形収縮性の測定は、第1図に示した様な横50mm、縦45mm、厚み2mm平板において、横辺より12mm、縦辺より14mmの中心位置に直径14mmの貫通孔を設けた孔空き平板の試験成形品を使用して平面度と貫通孔の真円度とを測定した。ゲートは第1図に於いて矢印1の位置に1.5mmピンゲートを設けた。

真円度、平面度共にJIS B 0621に準じて測定した。

その結果を第1表に示したが、同一添加量(重量%)で比較するに、ガラス繊維の如き繊維については添加により他の添加物より引張強度は向上するが真円度、平面度が共に悪化し、ガラスビーズの如き粉粒体についてはその添加により引張強度は著しく低下し、真円度は殆ど改善がなく平面度は低下する。ガラスフレーク、マイカフレーク、タルクなどの板状粉体については真円度、平面度共に著しい改善がみられる。しかし引張強度についてはガラスビーズ程では

20

ないが若干の低下がある。しかしこの程度の低下は元来液晶性ポリエステルが極めて高強度であるので致命的ではないが、改善を要する場合には後記する如くガラス繊維の如き繊維との併用が好ましい。その場合繊維との相乗作用において特異な成形収縮減少作用を有すると共に、粉粒体に比較して強度の低下が小さいという特徴を有している。

添加剤を配合しない他の結晶性樹脂、例えばポリブチレンテレフタレートやポリアセタールなどの樹脂だけの成形品の場合、本来はあまり異方性がなくガラス繊維などの繊維状及びガラスビーズなどの粒状の添加剤の配合により異方性が現れてくるが、一方、液晶性ポリエステルは粉粒体、板状粉体、繊維状との組み合わせにおいて、他のプラスチックと異なっているいずれも成形品の異方性は減少する。

第 1 表

粉 体	添加量*1 (重量%)	形 態	真円度 ( $\mu\text{m}$ )	平面度 ( $\mu\text{m}$ )	引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
無 添 加	—	—	43	427	2100
CF **	30	繊維状	54	239	2200
GFL **	30	板 状	25	179	1540
	50	板 状	19	136	1200
MFL(A) **	30	板 状	24	156	1300
	50	板 状	12	125	880
MFL(B) **	30	板 状	29	168	1200
	50	板 状	13	130	850
MFL(C) **	30	板 状	27	155	1300
	50	板 状	16	110	750
タルク(A) **	30	板 状	44	166	1670
	50	板 状	30	132	1210
タルク(B) **	30	板 状	39	162	1630
	50	板 状	26	120	770
GB **	30	粒 状	42	205	660
	50	粒 状	34	112	460

(注) \*1 添加量は対組成物全量

\*2 CF: ガラス繊維 (平均太さ $10\mu\text{m}$ 、平均長さ $4.7\text{mm}$ )\*3 GFL: ガラスフレーク (平均太さ $150\mu\text{m}$ 、平均長さ $4\mu\text{m}$ )

\*4 MFL: マイカフレーク

(A) (平均径 $8.0\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.2\mu\text{m}$ )(B) (平均径 $8.0\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.2\mu\text{m}$ )(C) (平均径 $8.0\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.2\mu\text{m}$ )

(アミノシラン処理)

\*5 タルク

(A) (平均径 $10\mu\text{m}$ 、平均厚み $1\mu\text{m}$ )(B) (平均径 $2.5\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.2\mu\text{m}$ )\*6 GB: ガラスビーズ (平均粒径 $19\mu\text{m}$ )

2 3

(注) \*1 CF: 炭素繊維

\*2 MFL: 第1表のマイカフレーク(C)

他の記号については第1表と同じ

\* ( ) 内の数字は組成物中の重量%を表す。

粒状物は平面度向上には効果があるが、真円度向上には効果はなく、強度の低下が大きいので使用量には注意が必要である。しかし平面度には効果があるので、ある程度板状粉体の使用量を減少することができる。

その他、導電性、難燃化、摩擦特性向上等、粉状添加物特有の効果を目的として用いてもよい。

本発明に於いて使用する板状粉体、繊維状物質、粉粒体はそのままで使用できるが、一般的に用いられる公知の表面処理剤、収束剤を併用することが可能であり、望ましい。

処理剤の例を示せば、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタニウム系化合物等の官能性化合物である。

これらの化合物は予め上記添加剤に表面処理

成形収縮防止作用は添加量が多いほど好ましい。しかしながら、添加量過多は成形性を悪化させ、機械的強度を低下させる。従って板状粉体の添加量は組成物全体に対して0.5~70重量%、好ましくは10~50重量%である。

板状粉体のみの添加では強度が若干低下することが問題になる成形品の場合には、繊維状充填剤の併用が好ましいことは先にも触れたが、併用によれば第2表に示す如く低変形性と高強度がバランス良く達成できる。

第 2 表

	真 円 度 ( $\mu\text{m}$ )	平 面 度 ( $\mu\text{m}$ )	引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
GFL (30)			
GF (20)	36	116	1510
GFL (30)			
CF*1 (20)	34	91	1510
MFL*2 (30)			
GF (20)	31	110	990
MFL*2 (30)			
CF*1 (20)	32	95	1300

2 4

又は収束処理を施す方法により用いても良いし、又は材料調整の際同時に添加しても良い。これらの処理は物性向上、流動性向上等に有用である。基質樹脂及び上記した各種添加物は、それぞれ単独であってもよく、また2種以上混合して用いてもよい。

更に本発明の液晶性ポリエステルは、本発明の企図する目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂とポリマーブレンドをしたものであってもよい。

この場合に使用する熱可塑性樹脂は特に限定されないが、例を示すと、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール或いはオキシカルボン酸等からなる芳香族ポリエステル、ポリアセタール(ホモ又はコポリマー)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリオキシフェニレンオキシド、ポリオキシフェニレンスルフィド、

フッ素樹脂等を挙げることができる。また、これらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することができる。また、これらの樹脂には、機械的、電気的、化学的の性質や難燃性等の諸性質を改善するため、必要に応じて種々の添加剤を添加することが可能である。

例えば、一般の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される公知の物質、即ち可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、界面活性剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤及び流動性や離型性の改善のための滑剤、潤滑剤及び結晶化促進剤（核剤）等も要求性能に応じ適宜使用することができる。

本発明の組成物は従来強化樹脂、充填剤入樹脂等の調製に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば押出機により各添加物を混合押出し、本発明の組成のペレットを調製し成形する方法（この場合、繊維は収束、無収束又は長繊維状、適当な繊維状等、適当に用いられる）、配合物組成の異なるペレットを成形時

に混合する方法、成形機に各成分を直接仕込む方法等は好ましい方法の例である。

#### 〔発明の効果〕

本発明は以上の説明で明らかなように、板状粉体を液晶性ポリエステルに配合した場合に特異的に成形収縮の異方性が小さくなることを見出したことに基づくものであり、本発明によれば繊維状物質或いは粉粒体単独の添加では到底達成し得ない低変形性の組成物が得られるのである。更に液晶性ポリエステルは高度の分子配向のため、一般的に成形品の表面が使用時の摩擦により毛羽立つという欠点があるが、本発明組成物の表面は使用時の摩擦によるフィブリル状のささくれ（毛羽立ち）もなく、優雅で平滑な表面状態が得られる。

また、繊維のみを配合したものは成形品表面にモアレ状のフローマークが発生し外見が悪いが、板状粉体のみの配合物は勿論のこと、板状粉体に繊維を併用した場合にもかかるフローマークは減少する特徴がある。

#### 27

元来液晶性ポリエステルは成形収縮率が小さいが、本発明組成物では成形品に射出成形したときの収縮率の異方性が小さく、成形品のどの部分、どの方向をとってもさらに小さい。従って精密成形が可能になり、寸法精度の良い成形品が得られる利点もある。

更に本発明組成物では液晶性ポリエステルの特徴、即ち高い機械的強度、高い熔融流動性、高い融点、高い耐熱性は殆ど損なわれることなく、前記の改善が達成できたことも大きな長所である。

また板状粉体の使用により若干の強度低下が起こるが、それでも他のプラスチックに比して高強度であるし、もしその程度の強度低下でさえ問題になる様な用途の場合には繊維状物質の併用により適度な物性が得られる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの組み合わせに限定されるものではない。

#### 28

#### 実施例 1～25

押出機により、後述する液晶性ポリエステルレジンA、B、C、D及びEを基質とする第3表の各組成の混合物を押出し、ペレットとした。

これらの各素材について、第1図乃至第2図に示す如き孔空き平板試験片を成形し、前記と同様に真円度と平面度とを測定した。

成形品の表面のささくれ（毛羽立ち）の有無の測定は、上記試験片の表面を指で5回押圧しながら摩擦した後の表面を観察してフィブリル状のささくれの有無を測定する方法によった。以下の表では「ささくれ」と表示した。

結果を併せて第3表に示す。

第 3 表

		樹 脂	充 填 劑		真 円 度 ( $\mu$ m)	平 面 度 ( $\mu$ m)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	ささくれ
			種 類	添加量・ (重量%)				
実 施 例	1	A	GFL	40	23	153	1390	なし
	2	B			22	154	1310	なし
	3	C			20	148	1320	なし
	4	D			25	150	1410	なし
	5	E			21	145	970	なし
	6	A	MFL	40	20	126	990	なし
	7	B			19	123	960	なし
	8	C			21	125	930	なし
	9	D			23	130	1010	なし
	10	E			19	120	710	なし
例	11	A	GFL GF	25 15	40	101	1500	なし
	12	B			43	100	1510	なし
	13	C			40	98	1490	なし
	14	D			40	99	1530	なし
	15	E			38	97	1050	なし

第 3 表 (続 ぎ)

		樹 脂	充 填 剤		真 円 度 ( $\mu$ m)	平 面 度 ( $\mu$ m)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	ささくれ
			種 類	添加量* (重量%)				
実 施 例	16	A	GFL CF	25	37	99	1520	なし
	17	B			36	100	1490	なし
	18	C			35	97	1430	なし
	19	D			34	96	1550	なし
	20	E			34	95	1046	なし
	21	A	GFL S	20	37	97	1100	なし
	22	B			35	97	1050	なし
	23	C			35	95	1120	なし
	24	D			36	98	1260	なし
	25	E			34	94	1100	なし

(注) 記号は第1表及び第2表の注と同じ。但しSはシリカ粉末である。

\* 添加量は対組成物全量

3 1

比較例 1 ~ 5

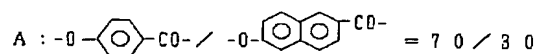
レジンA、B、C、D及びEを使用し、充填剤を配合せず実施例と同様に試験した。

結果は第4表の如くである。

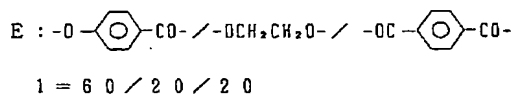
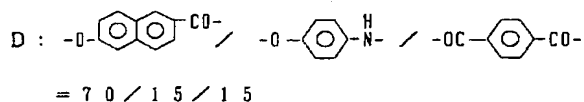
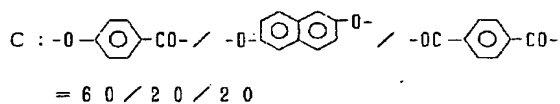
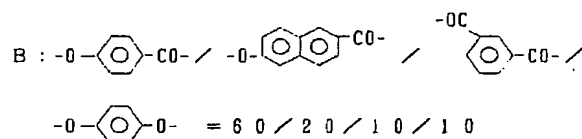
第 4 表

		樹 脂	真 円 度 ( $\mu\text{m}$ )	平 面 度 ( $\mu\text{m}$ )	引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	さ さ く れ
比 較 例	1	A	43	427	1700	あ り
	2	B	40	374	1500	あ り
	3	C	45	406	1600	あ り
	4	D	45	440	2100	あ り
	5	E	39	411	1430	あ り

尚、実施例で使用したレジンA～Eは下記の構成単位を有するものである。



3 2



(以上の数字はモル比)

以上の実施例及び比較例並びに前記の第1表の結果より明らかな如く、液晶性ポリエステルに板状粉体又は板状粉体と纖維狀物質を添加配

合した組成物によれば、繊維状物質や粉粒体を単独で添加した場合に比し、液晶性ポリエステル本来持つ高強度、高剛性を低減させることなく、その成形収縮率の異方性が低減され、更に表面状態の良好な成形品を製造し得る。

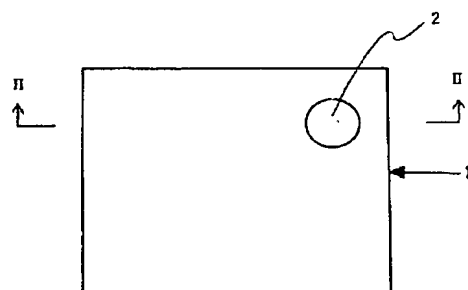
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で使用する成形収縮性試験片の平面図、第2図は第1図のⅡ-Ⅱ線断面略示図である。

1…ゲート

2…真円度測定用の孔

第 1 図



第 2 図



出願人代理人 古 谷 馨